

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-146648

(43)Date of publication of application : 07.06.1996

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/087  
G03G 21/00  
G03G 21/00

(21)Application number : 06-285244

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 18.11.1994

(72)Inventor : TAKAMA MASAOKI  
YOSHIE NAOKI  
MACHIDA JUNJI**(54) IMAGE FORMING DEVICE, REGENERATING DEVICE FOR RECORDING MEDIUM AND PRINTING MATERIAL TO BE USED FOR THE SAME**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To easily and completely regenerate a recording medium at a low cost by using a printing material suitable for a device consisting of a combination of an image forming device and a regenerating device in which the ink as the printing material is removed by using an ink-removing liquid and the recording medium is discharged in a state to be regenerated.

**CONSTITUTION:** The printing material contains a binder resin having 80-160 OHV+AV and is suitable for an ink-removing liquid containing water and such a component that dissolves or swells this resin. The printing material consists of at least a coloring agent and a binder resin and includes various kinds of toners or powdery ink used for electrophotographic copying. The ink-removing liquid contains a component which dissolves or swells the resin of the printing material and water as the essential component which swells the fiber of paper as one kind of recording material to render the printing material in such a state that can be easily separated from the paper fiber. As for the component to dissolve or swell the resin of the printing material, for example, bivalent org. acid monoesters, glycol ethers and other org. solvents are used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-146648

(43) 公開日 平成8年(1996)6月7日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所

G 0 3 G 9/08  
9/087  
21/00

5 7 0

G 0 3 G 9/08

3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-285244

(22) 出願日 平成6年(1994)11月18日

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 高間 正彰

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 吉江 直樹

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 町田 純二

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

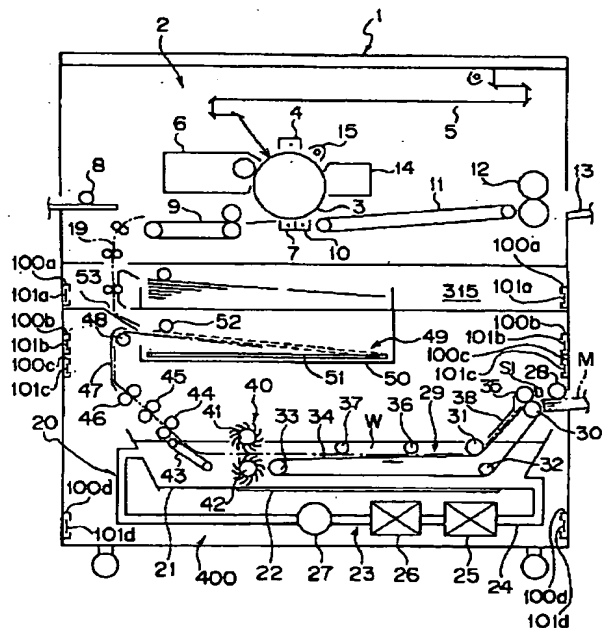
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 画像形成装置および記録媒体再生装置およびそれに使用する印字材料

(57) 【要約】

【構成】 印字材料を記録媒体に固着させる作像手段を備えた画像形成装置と、印字材料に使用されている樹脂を溶解または膨潤する成分と水とを含有している脱墨液によって印字材料を脱墨し、記録媒体を再生可能な状態で排出する再生装置とを組み合わせた装置での使用に適した印字材料。

【効果】 画像形成になんら悪影響を与えることなく、かつ記録媒体の再生を簡便、低コスト、かつ完全に行うことが可能となる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 OHV+AV が 80~160 の範囲であるバインダー樹脂を含み、該樹脂を溶解または膨潤する成分と水とを含有する脱墨液に適した印字材料。

【請求項 2】 印字材料を記録媒体に固着させる作像手段を備えた画像形成装置と、印字材料に使用されている樹脂を溶解または膨潤する成分と水とを含有する脱墨液を用いて記録媒体から印字材料を脱墨し、記録媒体を再利用可能な状態で排出する再生装置とを組み合わせた装置において使用する請求項 1 記載の印字材料。

【請求項 3】 OHV+AV が 80~160 の範囲であるバインダー樹脂を含み、該樹脂を溶解または膨潤する成分と水とを含有する脱墨液に適した印字材料を使用することを特徴とする、印字材料を記録媒体に固着させる作像手段を備えた画像形成装置と、印字材料に使用されている樹脂を溶解または膨潤する成分と水とを含有する脱墨液を用いて記録媒体から印字材料を脱墨し、記録媒体を再利用可能な状態で排出する再生装置とを組み合わせた装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、複写機やプリンタ等で画像形成することにより特に紙などの記録媒体へ付着したトナー等の印字材料を、脱墨することによって記録媒体の再利用を可能にする再生装置、およびその装置での使用に適した印字材料に関する。詳しくは、従来の印字材料と同様に電子写真や静電印刷における静電潜像を現像するために用いることができ、紙や OHP シートを再利用するために脱墨することが可能な印字材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、地球環境保護の観点から故紙のリサイクルに関する要望が強く、既に相当量がリサイクル使用されている。しかしながら、新聞紙のようなインキにより印刷されたものは、これを除去することが比較的容易であるが、樹脂を含む印字材料により紙に定着されたものは、未だその除去技術が十分に完成していないため、それほどリサイクル利用されていないのが現状である。

【0003】 従来の除去技術としては、複写機等の画像形成装置に、画像印刷された記録紙からトナーを除去する再生装置が組み合わされた装置が特開平 4-356086 号および特開平 5-173454 号公報で開示されている。特開平 4-356086 号では、画像形成材料であるトナーに生分解性プラスチックまたは光分解性プラスチック等の特殊な材料を含有させて、このようなトナーで印字された記録紙を再生することが記載されている。特開平 5-173454 号では、熱によってトナーを液状化し、トナーの臨界表面エネルギーよりも大きい物質を接触させて該物質にトナーを転着させる方法、ま

2

たは液状化したトナーをラミネートされたプラスチックフィルム中に取り込み、プラスチックフィルムごと記録紙から脱離する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では、トナーの付着量が多い画像の場合に、トナーを記録媒体から完全に除去することが難しい。また、プラスチックを使用する方法では、トナー液状化のための熱エネルギーや転着用のラミネートフィルムの消費量を考えるとコストアップになる。

【0004】 そこで我々は記録媒体からトナーに代表される印字材料を除去する（以下「脱墨」と呼ぶ）ためのより優れたシステムを研究してきた。特に水を含む脱墨液を用いるシステムについて検討を行った。脱墨液に水を含ませることにより、記録媒体が紙である場合には、紙のパルプ繊維を水膨潤させ網目構造内に侵入している印字材料を効率よく除去する効果が得られると共に、従来の有機溶剤脱墨液に比べて安全性が増し、廃液等に伴う環境問題を極力生じにくい等の利点があるためである。

【0005】 また、脱墨液に水を含ませた場合、脱墨の程度は印字材料の親水性によって左右される。即ち、印字材料の親水性が高いほど脱墨液が印字材料に浸透しやすく、印字材料を構成する樹脂を溶解あるいは十分に膨潤させることができる為、脱墨されやすい傾向にある。

【0006】 しかしながら通常用いられている印字材料は、大部分が樹脂であり、その他の着色剤、オフセット防止剤、荷電制御剤、磁性粉、後処理剤等が所望により添加された構成で、一般的に疎水性が高い。これは以下のような理由による。静電潜像の現像において用いられるこのような印字材料を帯電させる方法としては、二成分現像法では、一般にキャリアと呼ばれる物質と混合・攪拌して荷電を付与することが知られている。また一成分現像方法でも、現像スリーブやトナー規制ブレードなどとの接触により印字材料に荷電を付与することが知られている。いずれの方法によっても、印字材料の荷電性が低ければ、現像および転写の際に問題が生じる。この荷電性は印字材料周辺の雰囲気湿度と関わりが高く、湿度が高いと荷電量が低くなる傾向がある。よって印字材料は疎水性が高いほうが、湿度変動に伴う印字材料の帯電レベルの変化を抑制できるものと考えられている。

【0007】 このように脱墨性および印字材料の荷電性から、親水性と疎水性の相反する性質が印字材料に求められるのであるが、我々は印字材料に使用するバインダー樹脂の AV や OHV を規定して、印字材料に親水性を付与してやることにより、脱墨性および荷電性の両者の性能を満足させられることを見いだした。

【0008】 特開平 4-359038 号公報には、アミノ基またはカルボキシル基の含有量が 0.5mq/g ~ 5.0mq/g の熱可塑性樹脂からなる印字材料、および該印字材料は酸性またはアルカリ性において水に溶解し、脱墨が可能であることが開示されている。しかしな

3

がら、この方法では酸またはアルカリ溶液を用いなければならず、記録媒体へ与える影響が大きく、脱墨後に記録媒体をそのまま再利用するのが難しく、安全上にも問題がある。また脱墨のスピードやレベルにおいて必ずしも満足できるものではない。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記のような問題に鑑み、本発明では、印字材料を記録媒体に固着させる作像手段を備えた画像形成装置と、印字材料に使用されている樹脂を溶解または膨潤する成分と水とを含有する脱墨液によって印字材料を脱墨し、記録媒体を再利用可能な状態で排出する再生装置とを組み合わせた装置、およびその装置で用いる、水を含む脱墨液によって容易に脱墨可能で、更に環境変化に対しても実用上問題のないレベルの荷電性を有する印字材料を提供することを目的とした。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、OHV+AVが80～160の範囲であるバインダー樹脂を含み、該樹脂を溶解または膨潤する成分と水とを含有する脱墨液に適した印字材料に関する。

【0011】更に本発明は、上記の印字材料を使用する、印字材料を記録媒体に固着させる作像手段を備えた画像形成装置と、印字材料に使用されている樹脂を溶解または膨潤する成分と水とを含有する脱墨液を用いて記録媒体から印字材料を脱墨し、記録媒体を再利用可能な状態で排出する再生装置とを組み合わせた装置に関する。

【0012】本発明において印字材料は、少なくとも着色剤およびバインダー樹脂からなり、電子写真複写に用いられる各種トナー、粉体インク等を含むものである。

【0013】本発明で用いる脱墨液は、少なくとも印字材料に使用されているバインダー樹脂を溶解または膨潤する液と水とを含む。

【0014】記録媒体上に、少なくともバインダー樹脂を含む印字材料によって可視化された印字面を脱墨する脱墨液は、①前記印字材料の樹脂を溶解または膨潤する成分と、②記録材料の1つである紙の繊維を膨潤させ、印字材料が紙繊維から離脱を起こし易い状態にする成分である水を必須成分とし、所望により③脱墨した印字材料が再度紙へ付着するのを防止するために、脱墨後の印字材料を凝集させる効果のある成分、④脱墨液の印字材料および紙への浸透性を高め、脱墨時間の短縮に寄与する成分等を含んでもよい。

【0015】印字材料の樹脂を溶解または膨潤する成分としては、例えば二価有機酸モノエステル、グリコールエーテル、その他の有機溶剤が挙げられる。

【0016】二価有機酸モノエステルについて具体的に説明すると、二価有機酸のモノエステルの二価有機酸としては、飽和または不飽和脂肪酸、例えばシュウ酸、マ

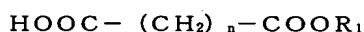
4

ロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸あるいはフマル酸、または芳香族脂肪酸、例えばフタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸等が使用可能である。特にシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸およびセバシン酸等の飽和脂肪酸が好ましい。

【0017】二価有機酸のモノエステルのアルコール成分としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール等の一価アルコール類（直鎖または分岐鎖であってもよい）、エチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトールおよびソルビトール等の多価アルコール類、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、およびポリエチレングリコール等のグリコール類またはエチルセロソルブおよびブチルセロソルブ等のセロソルブ類が使用可能である。これらのアルコールは、単独であるいは2種以上混合して用いてもよい。

【0018】二有機酸のモノエステルは、上記二価有機酸とアルコールとのエステル化反応によって、もしくは二価有機酸ジエステルの加水分解反応によって与えられる。

【0019】好ましい二価有機酸のモノエステルは下記一般式：



（式中、 $\text{R}_1$ は炭素数1～5のアルキル基を表し、 $n$ は0～8の整数を表す）で表されるものである。

【0020】具体的には、

シュウ酸モノエステル ( $\text{HOOC}-\text{COOR}_1$ )

マロン酸モノエステル ( $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOR}_1$ )

コハク酸モノエステル ( $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOR}_1$ )

グルタル酸モノエステル ( $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOR}_1$ )

アジピン酸モノエステル ( $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOR}_1$ )

ピメリン酸モノエステル ( $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOR}_1$ )

スベリン酸モノエステル ( $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOR}_1$ )

アゼライン酸モノエステル ( $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOR}_1$ )

セバシン酸モノエステル ( $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOR}_1$ ) 等を挙げることができる。もちろん二価有機酸モノエステルとしては単独であるいは2種以上混合して用いてもよい。

【0021】二価有機酸モノエステルは、カルボン酸基の存在により、記録材料である紙の繊維を膨潤させ、印字材料が紙繊維から容易に脱離基を起こし易い状態にさせる材料である水と相溶すると共に、印字材料への浸透

5

力に優れ、エステル基の存在により、印字材料への膨潤、溶解力が確保されていると考えられる。

【0022】二価有機酸モノエステルの添加量は脱墨液に対して、5～60重量%、好ましくは20～40重量%の範囲であることが望ましい。5重量%未満であると印字材料への膨潤性、溶解性が劣り、脱墨効果がなく、60重量%より多いと、印字材料への溶解力が高まり過ぎ、紙へ再付着しやすくなる。

【0023】次にグリコールエーテルについて具体的に説明すると、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソアミルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレンモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられ、単独または2種以上混合して用いてもよい。

【0024】グリコールエーテルは、印字材料への膨潤、溶解力と共に紙への浸透性も有する。

【0025】グリコールエーテルの添加量は脱墨液に対して、5～95重量%、好ましくは10～80重量%の範囲であることが望ましい。5重量%未満であると印字材料への膨張性、溶解性が劣り、脱墨効果がなく、95重量%より多いと、印字材料への溶解力が高まり過ぎ、紙へ再付着しやすくなる。

【0026】その他の有機溶剤については、具体的には例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロルメタン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルケトン、酢酸ブチル、エチルブチルアセタート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。これらの有機溶剤は、単独であるいは2種以上混合して用いてもよい。

【0027】これらの有機溶剤の添加量は脱墨液に対して、10～70重量%、好ましくは20～60重量%の範囲であることが望ましい。10重量%未満であると印字材料への膨潤性、溶解性が劣り、脱墨効果がなく、70重量%より多いと、印字材料への溶解力が高まり過ぎ、紙へ再付着しやすくなる。

【0028】脱墨液における水は、印字材料と印字材料を溶解または膨潤させる成分の接触効率を高める効果を有する。また、記録材料の1つである紙の繊維を膨潤させ、印字材料が紙繊維から離脱を起こし易い状態にさせ

6

る効果も有する。水の添加量は脱墨液に対して、1～90重量%、好ましくは30～80重量%の範囲であることが望ましい。水の含有量が90重量%を越えると紙の繊維を破壊してしまい、また脱墨後の乾燥に時間がかかり過ぎるため好ましくない。水の使用量が1重量%より少ない場合には、印字材料と印字材料を溶解または膨潤させる成分の接触効率を高める効果や、紙の繊維を広げる効果が得られず、脱墨液が紙内部へ浸透しにくくなる。

【0029】また適当な水の量は、樹脂を溶解または膨潤させる液の種類や脱墨液の性質、すなわち不均一系か均一系かによっても異なるため適宜設定を行う。一般に水の含有量は、脱墨液が不均一系である場合には50～80重量%、均一系である場合には30～40重量%であることが好ましい。

【0030】脱墨した印字材料が再度紙へ付着するのを防止するために、脱墨後のトナー等の印字材料を凝集させる作用のある成分を添加してもよく、そのような成分としては、例えば界面活性剤、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステルが挙げられる。

【0031】界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤および両性界面活性剤等を使用してもよい。従来より、パルプ化した古紙の脱墨剤として界面活性剤が用いられているが、印字材料が樹脂である場合、界面活性剤を単独で記録媒体に直接作用させても脱墨作用は非常に弱いので、本発明では上記のような樹脂を溶解または膨潤する成分を用いる。

【0032】陰イオン界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルスルホコハク酸塩類、アルキルジフェニルエテルジスルホン酸塩類、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリカルボン酸高分子界面活性剤等が好適に用いられ得る。

【0033】非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、オキシエチレン-オキシプロピレンコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等が好適に用いられ得る。

【0034】陽イオン界面活性剤または両性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルベタイン、アミノオキサイド等が好ましい。

【0035】上記各界面活性剤は、単独または2種以上混合して用いてもよい。

【0036】特に好ましい界面活性剤は、化学式：  

$$RO(CH_2CH_2O)_nH$$

(式中、Rは $C_{21} \sim C_{22}$ のアルキル基またはアルキルフェニル基、nは1～10の整数を表す)で示されるエチ

7

レンオキサイド付加型の非イオン界面活性剤である。

【0037】界面活性剤は脱墨された印字材料を囲み込んで、記録媒体に再付着させない効果を有する。更に、記録媒体が普通紙等の紙である場合、紙の網目構造内に入り込んで印字材料を囲み込み、繊維の奥深く侵入した印字材料の脱墨を容易にする効果も有する。更にまた、印字材料を溶解または膨潤する成分が水に不要であり、かつ水を脱墨液に含ませ、それらが完全に溶解混合しない場合は、安定なO/W型エマルジョンの脱墨液を形成する効果も有する。

【0038】界面活性剤の添加量は脱墨液に対して、0.1～10重量%、好ましくは0.1～5重量%の範囲であることが望ましい。0.1重量%未満であると、上記のような効果が得られず、10重量%より多いと泡などが多くなり、取り扱いが困難である。

【0039】高級脂肪酸としては、例えば、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、アラキジン酸、アラキドン酸、ペヘニン酸、エルカ酸、アビエチン酸、ロジン酸、ヤシ油、アマニ油、牛油、トール脂肪酸、フィチン酸などが例示される。

【0040】高級脂肪酸エステルとしては、上記高級脂肪酸とヒドロキシ化合物、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類とのエステル化合物が好ましい。

【0041】高級脂肪酸および/または高級脂肪酸エステルは、脱墨後の印字材料を凝集させて記録媒体に再付着させない効果を有する。

【0042】高級脂肪酸および/または高級脂肪酸エステルの添加量は脱墨液に対して、5～95重量%、好ましくは20～80重量%の範囲であることが望ましい。5重量%未満であると凝集効果が低くなり、95重量%より多いと印字材料を溶解または膨潤させる成分の効果を低下させる。

【0043】脱墨液の印字材料および紙への浸透性を高め、脱墨時間の短縮に寄与する成分としては、上述の効果を有する高級脂肪酸を含む有機酸が挙げられる。具体的には、飽和脂肪族カルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸、不飽和脂肪族カルボン酸、例えばアクリル酸、プロピオール酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、リノール酸、エルカ酸、リシノール酸、アビエチン酸、ロジン酸、または芳香族カルボン酸、例えば安息香酸、トルイル酸、ナフトエ酸、ケイ皮酸、2-フル酸、ニコチン酸、およびイソニコ

8

チン酸等を用いてもよい。これらの有機酸は単独でまたは2種以上混合して用いてもよい。これらの中でもラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、エルカ酸、リシノール酸、アビエチン酸およびロジン酸等の高級脂肪酸が特に好ましい。それらの脂肪酸を含有してなるヤシ油、アマニ油、牛脂および鯨油等を用いてもよい。

【0044】有機酸の添加量は脱墨液に対して、1～10重量%の範囲であることが好ましい。本発明で使用する有機酸の脱墨作用における働きは、必ずしも明らかではないが、本発明の脱墨液を印字材料および紙等へよく浸透させ、脱墨の時間を短縮し、脱墨効率を高める効果を有すると考えられる。

【0045】本発明の脱墨剤には本発明の効果を損なわない範囲で、例えばメタノール、エタノール、n-ブタノール、イソプロパノール、エトキシエタノール等を加えてもよい。

【0046】脱墨を容易にかつ効率的に行うためのそれぞれの成分の配合形態として、(二価有機酸モノエステル、有機酸、界面活性剤、水)、(グリコールエーテル系溶剤、高級脂肪酸および/または高級脂肪酸エステル、界面活性剤、水)、(グリコールエーテル系溶剤、有機溶剤、界面活性剤、水)、(有機溶剤、界面活性剤、水)などが例示できる。

【0047】脱墨液の形態は、均一系であっても、不均一系であってもよい。

【0048】脱墨液にはその他に、脱墨作用を効果的にする役割を有する酵素を添加してもよい。酵素としては、加水分解酵素、酸化還元酵素、転移酵素、脱離酵素および異性化酵素が挙げられる。

【0049】加水分解性酵素類としては、リパーゼ系酵素、プロテアーゼ系酵素、アミラーゼ系酵素、セルラーゼ系酵素、ホスホジエステラーゼ系酵素、ヘミセルラーゼ系酵素、ペクチナーゼ系酵素、インベルターゼ系酵素、メリビアーゼ系酵素、オリンジナーゼ系酵素、ヘスピリナーゼ系酵素、リゾチーム系酵素、アシラーゼ系酵素、凝乳酵素等を例示できる。酸化還元酵素類としては、グルコースオキシダーゼ系酵素、カタラーゼ系酵素、D-アミノ酸オキシダーゼ系酵素、チトクロームC系酵素等を例示できる。転移酵素類としては、ヌクレオシド・ホスホトランスフェラーゼ系酵素等を例示できる。脱離酵素類としては、アスパルターゼ系酵素、フマラーゼ系酵素等を例示できる。異性化酵素類としては、グルコース・イソメラーゼ系酵素、D-アミノ酸ラマーゼ系酵素等を例示できる。

【0050】これらの酵素は単体であるいは2種以上の混合物として使用可能である。上記の酵素の中でも、ゲル状高分子化された画像形成材料樹脂成分の分解作用の観点からは加水分解性酵素が好ましい。また加水分解性酵素としては、リパーゼ系酵素、プロテアーゼ系酵素、

9

アミラーゼ系酵素、セルラーゼ系酵素が好適である。また、ポリエステル系樹脂成分へのクリーニング性等の観点からは、リパーゼ系酵素とプロテアーゼ系酵素、あるいはプロテアーゼ系酵素とアミラーゼ系酵素やセルラーゼ系酵素等との混合物が好ましい。

【0051】以下、好ましい加水分解性酵素であるリパーゼ系酵素、プロテアーゼ系酵素、アミラーゼ系酵素、セルラーゼ系酵素の具体例を例示する。

【0052】リパーゼ系酵素としては、リパーゼAY（天野製薬社製）、リパーゼM（天野製薬社製）、リパーゼA（天野製薬社製）、リパーゼAP（天野製薬社製）、リパーゼM-AP（天野製薬社製）、リパーゼ（サイケン）（長瀬産業社製）等を例示できる。

【0053】プロテアーゼ系酵素としては、バクプロ（上田化成社製）、アシッド・プロテアーゼ（協和発酵社製）、ビオブラーゼ（長瀬産業社製）、ビオブラーゼPN-4（長瀬産業社製）、ビオブラーゼコンク（長瀬産業社製）、ビオブラーゼFG（長瀬産業社製）、ビオブラーゼSA-10（長瀬産業社製）、ビオブラーゼL（長瀬産業社製）、ビオブラーゼグリーンW（長瀬産業社製）、ビオブラーゼAL-15（長瀬産業社製）、ビオブラーゼSP-4（長瀬産業社製）、ビオブラーゼSN-10（長瀬産業社製）、ビオブラーゼF（長瀬産業社製）、ビオブラーゼ092（長瀬産業社製）、ビオブロン（長瀬産業社製）、デナブシン（長瀬産業社製）、マイクロビアル・レンネット（名糖産業社製）、モルシン（藤沢薬品製）、ナガセP（長瀬産業社製）、ニューラーゼ（天野製薬社製）、オリエンターゼ（上田化成社製）、パンプロシン（全日本生化学社製）、パパイニン（長瀬産業社製）、ペプシン（ミクニ化学社製）、パーフェック（味の素社製）、プロクターゼ（明治製菓社製）、プロリシン（上田化成社製）、プロナーゼ（科研化学社製）、プロメン（大和化成社製）、プロチン-P（大和化成社製）、サンブローゼ（阪急共栄物産社製）、サンチーム（三共社製）、タシナーゼA-20-30（協和発酵社製）、タシナーゼN-11-100（協和発酵社製）、サーモアーゼ（大和化成社製）、サーモリシン（大和化成社製）等を例示できる。

【0054】アミラーゼ系酵素としては、 $\alpha$ -アミラーゼ（大和化成社製）、アミロリシン（上田化成社製）、ビオタミラーゼ（長瀬産業社製）、ビオジアスターゼ（天野製薬社製）、ビオクレスターゼ（大和化成社製）、ビオテックス（長瀬産業社製）、ジアスメンSS（大和化成社製）、フクターゼ（上田化成社製）、グルコチーム（長瀬産業社製）、グルクチーム（天野製薬社製）、グルターゼ（大和化成社製）、液化酵素（上田化成社製）、マツラーゼ（松谷化学社製）、レボチームA-10-2500（協和発酵社製）、レボチームN-10-2000（協和発酵社製）、レボチームN-20-1000（協和発酵社製）、サナクターゼ（明治製菓社

10

製）、スピターゼK&G（長瀬産業社製）、スピターゼPN&SP（長瀬産業社製）、スピターゼR（長瀬産業社製）、スピターゼFN、SF、P（長瀬産業社製）、スピターゼS（長瀬産業社製）、スミザイム（新日本化学社製）、ネオスピターゼ（長瀬産業社製）、サンチーム（三共社製）、XP-200（長瀬産業社製）等が例示できる。

【0055】セルラーゼ系酵素としては、セルラーゼAP（天野製薬社製）、セルロシン（上田化成社製）、セルチーム（長瀬産業社製）、パンラーゼ（全日本生化学社製）等を例示できる。

【0056】酵素の添加量は脱墨液に対して、0.001~20重量%、好ましくは0.01~10重量%とすることが望ましい。

【0057】酵素の作用は、液のpH、温度に依存するので、用いる酵素によって最適値に調整することが好ましい。さらにゲル化剤による印字材料樹脂のゲル状高分子化作用、剥離作用も液のpH、温度に依存する。従って、これらを総合して液のpH、温度を決めるべきものであるが、pHは3.0~11.0、液温は20℃~60℃の範囲に調整することが好ましい。安定な脱墨効果を得るためには、McIlvaine緩衝液、磷酸緩衝液などを用いてpHを最適の一定値に保つことがより望ましい。pHが3.0以下の強酸性や、11.0以上の強アルカリ性下では酵素作用が低下するのみならず、ゲル化剤による印字材料樹脂のゲル化作用、剥離作用も低下してしまう。また液温が20℃以下では、酵素の分解作用、ゲル化剤のゲル化作用も速度が低下して十分実用的な脱墨効率が得られにくい。

【0058】さらに、液温が60℃以上では酵素の熱安定性が低下するものが多く、安定した脱墨効果が長時間に渡って得にくくなる。

【0059】脱墨液は中性溶液であることが好ましいが、通常pH2~12、好ましくはpH3~10の範囲で使用可能である。pH2より低いと、あるいはpH12より高いと、脱墨液の安定性が悪くなり、一定のpHが保持できにくくなる。また強酸性、強塩基性の液は装置あるいは記録媒体に悪影響を及ぼすと共に、取り扱いにも注意を要する。

【0060】脱墨液の液温は、脱墨性あるいは印字材料の種類等により一概には規定できないが、概ね5~60℃、好ましくは15~35℃程度に設定するのが望ましい。液温が5℃より低いと、印字材料、特に樹脂への浸透性が悪くなり、脱墨効率が低下し、60℃より高いと、液の蒸発分が無視できなくなるため、脱墨液の特性を一定に保つことが難しくなる。尚、酵素を用いる場合には、前述のようにpH3.0~11.0、液温20~60℃の範囲に調整することが好ましい。

【0061】印字材料のバインダーとして使用されている樹脂を溶解あるいは膨潤する液と印字材料とが接触す

ることにより、印字材料が溶解あるいは膨潤すると、印字材料と記録媒体との接着性に比べて、印字材料同士の接着性及び印字材自身の凝集力が大きくなる。この状態で、必要に応じて機械的外力を加えて印字材料を記録媒体から脱離させ脱墨を行う。水は、印字材料と脱墨液との接触性を高めて記録媒体からの印字材料の脱離を容易にすると共に、脱離した印字材料をエマルジョンあるいはサスペンションの形態で保持して記録媒体への再付着を防止する作用があり、脱墨工程においては不可欠である。

【0062】脱墨性は、印字材料の親水性の程度によって左右される。印字材料の親水性が高い程、印字材料と脱墨液との接触性が高くなり、印字材料中の樹脂が充分膨潤あるいは溶解することとなる。印字材料の親水性は、印字材料に含まれるバインダー樹脂のOHVやAVの値を規定することにより向上させることができる。

【0063】ここで言うAV（酸価）とは、樹脂1g中に含まれる遊離脂肪酸を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数であり、樹脂中のカルボキシル基（ $\text{—COOH}$ ）含量を示すと考えてもよい。またOHV（ヒドロキシル価）とは、樹脂1g中に含まれる遊離の水酸基をアセチル化するために必要な酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数であり、ここでは樹脂中の水酸基（ $\text{—OH}$ ）含量を示すと考えてもよい。

【0064】即ち、OHVやAVの値が大きい程、バインダー樹脂中に未反応の $\text{—COOH}$ 基および $\text{—OH}$ 基が多く存在することを示している。これらの基は親水性を有しているから、OHVやAVの値が大きいほど親水性に優れている樹脂であるとみなすことができる。従って、本発明においては、OHVとAVとのトータル値が80～160の範囲である樹脂を印字材料のバインダー樹脂として使用することにより、親水性が高まって、脱墨性に優れた印字材料が得られることとなる。

【0065】OHV+AVが80より小さい場合には、脱墨液と印字材料との親和性が悪くなり、OHV+AVが160より大きい場合には、印字材料帯電時の環境性が悪くなる。

【0066】これらのAV、OHVの調整は、 $\text{—COOH}$ および $\text{—OH}$ を含むモノマーの比率を変えることによって可能である。例えば、スチレン-アクリル樹脂であれば、アクリル酸あるいはメタクリル酸（ $\text{—COOH}$ ）、2-ヒドロキシメタアクリレート（ $\text{—OH}$ ）、およびスチレンの比率を変えて重合することにより、また、ポリエステル樹脂であれば、ジオール（ $\text{—OH}$ ）とジカルボン酸（ $\text{—COOH}$ ）の比率を変えて重合することによりAV、OHVを適宜調整することができる。また、モノマーの反応時間を加減することによっても、AV、OHVを調整することができる。

【0067】 $\text{R—COOH}$ を有するモノマーの製造方法

としては、第一アルコールの酸化、アルキルベンゼンの酸化、グリニア試薬の炭酸化、ニトリルの加水分解などが挙げられる。

【0068】 $\text{R—OH}$ を有するモノマーの製造方法としては、オキシ水銀化-脱水銀反応、ヒドロボレーション-酸化反応、グリニア合成、ハロゲン化アルキルの加水分解、アルドール縮合、カルボニル化合物の還元、酸およびエステルの還元、アルケンのヒドロキシル化などが挙げられる。

【0069】印字材料を代表する本発明の静電荷像現像用トナーは、上記の熱可塑性バインダー樹脂および着色剤、および所望により荷電制御剤、離型剤などその他のトナー特性改良剤を有する。最終的に磁性トナーを得ようとする場合には磁性粉を添加してもよい。更に流動性等を改良する目的で、トナー表面を後処理剤で処理してもよい。

【0070】トナーを構成する熱可塑性バインダー樹脂としては、構成モノマーとして $\text{R—COOH}$ 又は $\text{R—OH}$ を有するモノマーを含む樹脂、例えばスチレンアクリル系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂等が使用可能である。また、AV、OHVの規定を満たしていれば、上記樹脂とアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、尿素系樹脂、ウレタン系樹脂などの熱可塑性樹脂とのコポリマーあるいはブレンド品を使用してもよい。

【0071】分子量としては $M_n$ 6,000～20,000程度のものが一般的に使用される。 $M_w/M_n$ は2～100程度である。しかしこれらの数値に必ずしもこだわる必要はなく、トナーとしての要求性能を満たしていればよい。

【0072】また、トナーを構成する着色剤としては、通常のトナーにおいて使用されているものであれば特に限定されるものではなく、例えば以下に示すような有機または無機の各種各色の顔料、染料が使用可能である。

【0073】例えば黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アニリンブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト、マグネタイト等が挙げられる。

【0074】黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザーイエローG、ハンザーイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ等が挙げられる。

【0075】橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンプリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンプ



リリアントオレンジG K等が挙げられる。

【0076】赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リゾールレッド、ピラズロンレッド、ウォッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオキシレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B等が挙げられる。

【0077】紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレットR、メチルバイオレットレーキ等が挙げられる。

【0078】青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンプール、無金属フタロシアニンプール、フタロシアニンプール部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBC等が挙げられる。

【0079】緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等が挙げられる。

【0080】白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛等が挙げられる。

【0081】体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレイ、シリカ、ホワイートカーボン、タルク、アルミナホワイート等が挙げられる。

【0082】また、塩基性、酸性、分散、直接染料などの各種染料としては、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリンプール等が挙げられる。

【0083】これらの着色剤は、単独でまたは複数を組み合わせて用いてもよい。またこれらの着色剤の添加量は、バインダー樹脂100重量部に対して、1~20重量部、より好ましくは2~10重量部であることが望ましい。20重量部より多いと、トナーの定着性が低下し、1重量部より少ないと、所望の画像濃度が得られない。

【0084】透光性カラートナーとして用いる場合には、着色剤としては、以下に示すような各種色の顔料、染料を用いてもよい。

【0085】例えば黄色顔料としては、C.I. 10316 (ナフトールイエローS)、C.I. 11710 (ハンザイエロー10G)、C.I. 11660 (ハンザイエロー5G)、C.I. 11670 (ハンザイエロー3G)、C.I. 11680 (ハンザイエローG)、C.I. 11730 (ハンザイエローGR)、C.I. 11735 (ハンザイエローA)、C.I. 11740 (ハンザイエローR)、C.I. 12710 (ハンザイエローR)、C.I. 12720 (ピグメントイエローL)、C.I. 21090 (ベンジシンイエロー)、C.I. 21095 (ベンジシンイエローG)、C.I. 21100 (ベンジシンイエローGR)、C.I. 20040 (パーマネントイエローNC)、C.I. 21220 (パルカンファストイエロー5)、C.I. 21135 (パルカンファストイエローR)

等が挙げられる。

【0086】赤色顔料としては、C.I. 12055 (スターリンI)、C.I. 12075 (パーマネントオレンジ)、C.I. 12175 (リゾールファストオレンジ3GL)、C.I. 12305 (パーマネントオレンジGTR)、C.I. 11725 (ハンザイエロー3R)、C.I. 21165 (パルカンファストオレンジGG)、C.I. 21110 (ベンジシンオレンジG)、C.I. 12120 (パーマネントレッド4R)、C.I. 1270 (パラレッド)、C.I. 12085 (ファイヤーレッド)、C.I. 12315 (ブリリアントファストスカーレット)、C.I. 12310 (パーマネントレッドF2R)、C.I. 12335 (パーマネントレッドF4R)、C.I. 12440 (パーマネントエントレッドFRL)、C.I. 12460 (パーマネントレッドFRL)、C.I. 12420 (パーマネントレッドF4RH)、C.I. 12450 (ライトファストレッドトナーB)、C.I. 12490 (パーマネントカーミンFB)、C.I. 15850 (ブリリアントカーミン6B)等が挙げられる。

【0087】また青色顔料としては、C.I. 74100 (無金属フタロシアニンプール)、C.I. 74160 (フタロシアニンプール)、C.I. 74180 (ファーストスカイブルー)等が挙げられる。

【0088】これらの着色剤は、単独または複数を組み合わせて用いてもよい。これらの着色剤の添加量は、トナー粒子中に含まれるバインダー樹脂100重量部に対して、1~10重量部、より好ましくは2~5重量部であることが望ましい。10重量部より多いとトナーの定着性および透光性が低下し、1重量部より少ないと所望の画像濃度が得られないおそれがあるためである。

【0089】またトナーを構成する離型剤 (オフセット防止剤) としては、通常のトナーにおいて使用されるものであれば特に限定されるものではない。例えば、低分子量ポリエチレンワックス、低分子量酸化型ポリエチレンワックス、低分子量ポリプロピレンワックス、低分子量酸化型ポリプロピレンワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス、ライスワックス、モンタンワックス (誘導体)、パラフィンワックス (誘導体)、マイクロクリスタリンワックス (誘導体)、(酸化型) サゾールワックス、硬化ひまし油 (誘導体)、12-ヒドロキシステアリン酸、高級脂肪酸ワックス、高級脂肪酸エステルワックス等が挙げられる。

【0090】これらの離型剤は、単独でまたは複数組み合わせて用いてもよい。これらの離型剤の添加量は、トナー粒子中に含まれるバインダー樹脂100重量部に対してオイルレス熱ロール定着器であれば1~10重量部、より好ましくは2~5重量部であることが望ましい。10重量部より多いとトナーの定着性および帯電性が低下し、1重量部より少ないとトナーの定着性が低下するからである。また、オイルレス熱ロール定着器以外の定着器であれば量にこだわる必要はない。

【0091】またトナーを構成する磁性粉としては、通

15

常のトナーで使用されているものであれば特に限定されるものではない。例えば、アルミニウム、コバルト、鉄、鉛、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の金属やその合金およびこれらの混合物並びに酸化物、焼成体（フェライト）等が挙げられる。

【0092】これらの磁性体は、単独でまたは複数組み合わせ用いてもよい。また磁性体の添加量は、トナー粒子中に含まれるバインダー樹脂100重量部に対して、1～80重量部、より好ましくは5～60重量部であることが望ましい。これは、1重量部より少ないと磁性粉の効果が得られず、80重量部より多いと帯電性が低下するからである。

【0093】また、トナーを構成する荷電制御剤としては、本発明のバインダー樹脂が荷電制御剤としての役割を兼ねている場合にも、通常のトナーにおいて使用されている荷電制御剤を使用してもよい。使用可能な負の荷電制御剤としては、例えば、クロム錯塩型アゾ染料S-32、33、34、35、37、38、40（オリエン化学工業社製）、アイゼンスピロンブラックTRH、BHH（保土谷化学社製）、カヤセットブラックT-22、004（日本化薬社製）、銅フタロシアニン系染料S-39（オリエン化学工業社製）、クロム錯塩E-81、（オリエン化学工業社製）、亜鉛錯塩E-84（オリエン化学工業社製）、アルミニウム錯塩E-86（オリエン化学工業社製）、およびカリックスアレン系化合物等が挙げられる。また、使用可能な正の荷電制御剤としては、例えばポントロンN-01、ポントロンP-51（オリエン化学工業社製）およびイミダゾール系化合物が挙げられる。

【0094】なお、上記荷電制御剤の内、粒径が大きいものについては、予め粉碎等の処理を施して所望の粒径に調整したものを使用することが好ましい。

【0095】また、トナー表面に添加する後処理剤としては、通常のトナーにおいて使用されているものであれば、特に限定なく使用してもよい。例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンラダム等の各種炭化物の疎水化物、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニウム等の各種ホウ素化合物の疎水化物、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、シリカ等の各種酸化物の疎水化物、二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等のフッ化物の疎水化物、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹸、

16

滑石、ベントナイト、さらにはコバルト、鉄、ニッケル、アルミニウム、鉛、マグネシウム、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の各種金属ないしこれらの合金等の各種無機微粒子、あるいは、乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、非水分散重合法等の湿式重合法、気相法等により造粒したスチレン系、（メタ）アクリル系、オレフィン系、含フッ素（メタ）アクリル系、含窒素（メタ）アクリル系、エポキシ、シリコン、ベンゾグアナミン、メラミン等、およびこれらのコポリマー等の各種有機微粒子が挙げられる。これらは、単独でまたは組み合わせ用いてもよい。

【0096】これらの後処理剤の添加量は、トナー100重量部に対して0.01～5重量部、より好ましくは0.1～3重量部である。0.01重量部より少ないと添加効果が得られず、5重量部より多いと流動性等に悪影響があるからである。

【0097】本発明のトナーは、従来公知のトナー粒子の製法で製造され得る。例えば、粉碎法、乳化重合、懸濁重合等の造粒重合法、乳化分散造粒法、スプレードライ法などの湿式造粒法、あるいはマイクロカプセル化法等が挙げられる。またトナーの粒径は、3～20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは4～15 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは6～12 $\mu\text{m}$ とすることが望ましい。3 $\mu\text{m}$ より小さい場合には、帯電性や流動性に悪影響が発生し、20 $\mu\text{m}$ より大きい場合には、高品質な画像が得られなくなる。

【0098】次に、本発明の印字材料複写画像を形成する複写装置および該樹脂を溶解または膨潤する成分と水とを含有する脱墨液で複写画像を脱墨する装置について説明する。ここに本発明は、OHV+AVが80～160の範囲であるバインダー樹脂を含み、該樹脂を溶解または膨潤する成分と水とを含有する脱墨液に適した印字材料を使用することを特徴とする、印字材料を記録媒体に固着させる作像手段を備えた画像形成装置と、印字材料に使用されている樹脂を溶解または膨潤する成分と水とを含有する脱墨液を用いて記録媒体から印字材料を脱墨し、記録媒体を再利用可能な状態で排出する再生装置とを組み合わせた装置を提供するものである。かかる装置の一実施態様に基づき添付図面を参照しながら説明する。

【0099】図1は画像形成装置の一態様である複写機1を示す。この複写機1は、概略、紙やOHPフィルムなどの記録媒体に印刷材料であるトナーを付着させて画像を作成する作像部2と、この作像部2に対して記録媒体M1～M4を供給する記録媒体供給部300とで構成されている。

【0100】作像部2は、電子写真法による画像の作成に必要な装置、すなわち、感光体3、感光体3の外周感光体層を帯電する帯電装置4、帯電された感光体層に原

17

稿画像を照射して静電潜像を形成する光学装置5、感光体層にトナーを含む現像剤を接触させて上記静電潜像をトナー像として可視化する現像装置6、記録媒体供給部8より搬送装置9を通じて供給された記録媒体に対して上記トナー像を転写する転写装置7、トナー像の付着した記録媒体を感光体3から分離する分離装置10、感光体3から分離された記録媒体を排出側へ搬送する搬送装置11、搬送装置11から供給された記録媒体にトナー像を定着させる定着装置12、定着装置12を通過した記録媒体を排出する排出装置13、記録媒体に転写されることなく感光体に残留するトナー等を除去するトナークリーニング装置14、残留トナー除去後の感光体3に残留する電荷を除去するイレーサ15を備えている。これらの装置の一般的構成および動作はよく知られている。

【0101】記録媒体供給部300は、上下に配置された複数の供給部315、316、317、318を備えており、各供給部315、316、317、318に収容されている記録媒体M1、M2、M3、M4がそれぞれ搬送装置19で作像部2の記録媒体搬送経路上に供給されるようになっている。これらの供給部315～318はそれぞれ複写機1から着脱できるようになっており、下3段の供給部316、317、318を取り外したあとに、図2に示すように、再生装置400が装着できるようにしてある。

【0102】この点につき、図1～2に加えて図3～4を用いて説明する。図1～3に示すように、供給部315～318は、複写機1に固設されたガイドレール100a～100d及び可動自在なスライダ101a～101dによって複写機1内部に格納される位置と、内部から突出する位置との間を矢印a、b方向(図3)に移動可能である。

【0103】供給部315～318には、上記スライダ101a～101dに係合する断面がL字状の突起102a(図3)が各々設けられている。図3には、供給部315について、スライダ101aと突起102aとの係合について示している。図3から理解されるように、供給部315を複写機1から最も突出した位置に引き出した後、これを矢印c方向に持ち上げることによって、供給部315は複写機1本体から取り外すことができるように構成されている。また、このような構成は、供給部316～318についても設けてある。

【0104】複写機1は、図1、3に示すような従来公知の画像形成装置として使用できる。再生機能が必要となれば、図2、4に示すように、再生装置400を装着できるように構成されている。すなわち、再生装置400を装着する場合、供給部316～318を複写機1から取り外し、この部分に再生装置400が装着される。

【0105】また、図4に示すように、再生装置400には、供給部316～318に使用されるスライダ10

18

1b～101dに係合する突起102bが設けてあり、再生装置400は、若干c方向に持ち上げ、再生装置400の奥側から手前側に引き出した後、改めてc方向に持ち上げることにより、複写機1から取り外すことが可能である。このように、再生装置400を構成することにより、複写機としての性能のみ必要な場合は、図1、3に示すように、再生装置400を供給部316～318と交換して装着することが可能である。

【0106】さらに、再生装置400は、複写機1本体に固定化されているのではなく、着脱自在に構成されているので、メンテナンスが非常に容易である。すなわち、再生装置400は、その機能上、脱墨されたトナーの蓄積や汚れ、あるいは、後述するクリーナ40の経時劣化等が避けられない。このため、脱墨や、クリーナ40等のエレメントの交換が必要となるが、再生装置400が固定化されていると、素早いメンテナンスが困難である。

【0107】しかしながら、本発明の画像形成装置のように、再生装置400が着脱自在であるとメンテナンスが容易であるばかりでなく、メンテナンスが必要な再生装置400を、新しい再生装置と交換し、この新しい再生装置を使用している間に取り外した再生装置400をメンテナンスし、メンテナンス終了後に上記新しい再生装置と上記再生装置400を再度交換すれば、メンテナンス時間が実質上かからないというメリットもある。

【0108】また、上記例は、供給部316～318と再生装置400とが交換可能な構成としたが、複写機1の本体に再生装置400を着脱自在とした構成はこれに限るものではない。すなわち、唯一の供給部、例えば供給部316と再生装置400が交換可能なように構成してもよいし、供給部316～318とは全く別に再生装置400を装着可能な部分をあらかじめ複写機1に設けておいても良い。また、再生装置400を複写機1に取り付けられない場合、再生装置400を受け入れるべき部分はデッドスペースとなるが、複写機本来の機能は何等制約は受けない。さらにまた、着脱自在な機構についても、上記実施例のように、スライダ101b～101dと突起102aに限るものではない。

【0109】例えば、スライダ101b～101dを省略して、複写機1側と再生装置400側に各々係合する凹凸を設けておくだけでもよい。要は複写機等の画像形成装置に対して、再生装置400が固定化されているのではなく、着脱自在なように複写機1、再生装置400の各々が構成されていることが重要である。

【0110】再生装置400は、概略、印刷材料が付着している記録媒体をこれから印刷材料を除去して再利用可能な状態に再生する脱墨装置20と、再生された記録媒体を貯蔵し、必要に応じて作像部2に供給する再給送装置49を収容している。すなわち、図示しない操作パネルによって再生モードをオペレータが選択すると、再

19

給送装置49から再生紙が作像部2に自動的に搬送されて通常のコピー動作が行われる。

【0111】上記脱墨装置20において、収容器21は、前述したトナー等の印刷材料を膨潤させる脱墨液Wを収容しており、底部には上記脱墨液Wを適正な温度（具体的には30℃）に保持するためのヒータ22を備えている。脱墨液循環装置23は、両端部をそれぞれ収容器21に接続した輸送管24と、所望によりこの輸送管24に直列接続された第1フィルタ25、第2フィルタ26、および液循環手段であるポンプ27とを備えている。上記第1フィルタ25は、脱墨液W中に浮遊する印刷材料の粒子、例えばトナー粒子を除去するもので、グラスウール、濾紙、ポリエステル等の布等が充填され、第2フィルタ26は、印刷材料に含まれる染料を除去するもので、活性炭、モレキュラーラップ等が充填されている。

【0112】また、被処理材料である、既に印刷材料が付着している記録媒体Mを収容する供給部28は、図上右側、すなわち作像部2において記録媒体が排出される排出装置13の下方に設けてある。したがって、オペレータは複写機1で作成されたミスコピーを即座に再生装置400に供給できる。

【0113】搬送装置29は、供給部28から供給された記録媒体Mを脱墨液Wに浸漬し搬送するもので、ローラ30、31、32、33、これらのローラ30、31、32、33に支持されたベルト34、ベルト34と協働して記録媒体Mを供給部28から脱墨液W中に導くローラ35、36、37、およびローラ35、31間で記録媒体Mをガイドするガイド板38で構成されている。クリーナ40は、例えば、図示するように、上下で対向する一対のブラシローラ41、42で構成され、搬送装置29で脱墨液W中に導入された記録媒体Mの表面と裏面にそれぞれブラシローラ41、42の毛先が当たり、その物理的接触により記録媒体Mから膨潤した印刷材料が除去されるようになっている。

【0114】第2の搬送装置43は、複数のローラにベルトを巻回したコンベアからなり、この搬送装置43によってクリーナ40を通過した記録媒体Mを脱墨液Wから取り出すようにしてある。第2の搬送装置43の上方には、脱墨液Wから取り出された記録媒体Mを挟圧して脱墨液Wを搾り出す圧搾ローラ対44、湿潤状態の記録媒体Mを再利用可能な湿度状態まで加熱乾燥する加熱ローラ対45、記録媒体Mを艶だしするカレンダーロール46、カレンダーロール46を通過した記録媒体Mをガイドするガイド板47、このガイド板47と協働して記録媒体Mを再給送装置49に搬送するローラ48が設けてある。再給送装置49は、図4に示すように、ガイド103により引き出し可能であり、必要ならば再生紙を取り出すことができる。

【0115】再給送装置49は記録媒体収容器50を有

20

し、この収容器50の底部には一端部（図上右端部）を支点として揺動するリフト板51が設けてある。収容器50の他端側（図上左側）上方には、リフト板51により持ち上げられた記録媒体を排出する供給ローラ52と、収容器50から送り出された記録媒体Mを作像部2の搬送装置19にガイドする開口部53が設けてある。なお、本実施例では再生装置400は一種類の用紙サイズのみに対応するものであるが、図5に示すように、複数の用紙サイズに対応するように構成してもよい。

【0116】図5は、再給送装置49の他の変形例を示している。すなわち、本変形例では供給部28近傍にセンサS1が設けられ（図2参照）、この部分の通過時間の検知により、用紙サイズを判別する。そして、この検知結果に基づき給紙分配爪490a、490bは、実線位置と点線位置の間を図示しない移動装置により移動可能に構成されており、例えば、センサS1の検知結果により収容器503に再生紙を収容すべきとなれば、給紙分配爪490a、490bをとともに実線の位置に退避する。センサS1の検知結果が収容器502への収容を意味すれば、給紙分配爪490aを実線位置に退避させ、給紙分配爪490bは点線位置に移動させる。そして、収容器501へ再生紙を収容する場合は、給紙分配爪490aを点線位置に移動させる。

【0117】そして、上記実施例のように、オペレータは図示しない操作パネルにより再生モードによる複写を指示するが、この場合、再生モードの指示のみでなく再生紙サイズも指示できるように構成する。オペレータから指示された後、再生紙はローラ52の回転により作像部2へ自動的に搬送される。なお、上記変形例では、例えば収容器501～503をA3サイズの用紙の縦方向送り、B4サイズの用紙の縦方向送り、A4サイズの用紙の横方向送りに対応したものとすることができる。

【0118】しかしながら、実際にはハガキや不定形サイズの用紙も供給部28から給紙されることも有り得る。このため、不定形サイズ用の収容器を用意しておく、あらかじめ設定された用紙サイズ以外の用紙をセンサS1が検知した場合に、上記用紙を全て収容することが実用的である。この場合、上記不定形サイズ用の収容器から作像部2への給紙を行うようにすることは、収容器の機構を複雑化する。したがって、操作パネルには、不定形サイズ収容器からの自動給紙を指示するモードは設定しない。このため、不定形サイズ収容器に蓄積する再生紙は、オペレータが適宜取り出すことになるが、このような不定形紙であっても、複数の手差しトレイの利用等により再利用が可能となる。

【0119】上記再生装置400では、再生すべき記録媒体Mは供給部28に装着される。供給部28から送り出された記録媒体Mは、搬送装置29におけるローラ30～37、ベルト34の動作に基づき、ガイド板38に案内されて脱墨液W中に浸漬され、この脱墨液W中を図

21

上左側に搬送される。その搬送中、記録媒体Mに付着しているトナー等の印刷材料が脱墨液Wと接触し、物理的な力を加えることによって容易に除去できる状態まで膨潤する。次に、記録媒体Mは、クリーナ40のブラシローラ41、42間を通過する際に、これらブラシローラ41、42と接触し、表面と裏面の膨潤した印刷材料が掻き取られる。続いて、記録媒体Mは第2の搬送装置43により脱墨液Wから取り出され、圧搾ローラ対44で脱墨液Wが搾り出され、加熱ローラ対45で再利用可能な湿度状態まで加熱乾燥され、さらに、カレンダーロール46で皺を伸ばすとともに艶だしされ、ガイド板47とローラ48により再給送装置49の収容器50に送り込まれる。

【0120】脱墨液循環装置23は、ポンプ27の駆動に基づき、輸送管24を通じて収容器21に収容されている脱墨液Wを循環する。必要に応じてフィルター25、26を設けて、輸送管24を輸送される脱墨液Wを浄化するとよい。まず第1フィルタ25で印刷材料例えばトナーの粒子が除去され、次に第2フィルタ26で印刷材料の染料が除去される。したがって、収容器21の脱墨液Wは常にきれいな状態に保たれる。例えばトナーが完全に脱墨液に溶解する場合や、膨潤し脱離したトナーが粘りつきが少なく再付着しない場合などにはこれらのフィルターを設ける必要はない。

【0121】再給送装置50では、記録媒体Mの装入時、リフト板51は実線で示すように降下位置にあり、

22

装入された記録媒体Mはリフト板51の上に堆積される。再給送装置50から記録媒体Mを供給し、これに画像を印刷する場合、リフト板51が上昇し、そこに載置されている記録媒体Mをローラ52に圧接する。そして、記録媒体Mは、ローラ52の回転に基づき、開口53を介して作像部2の搬送装置19に供給され、上述した作像動作にしたがって画像が印刷される。

【0122】上記再生装置400では、図6に示すように、圧搾ローラ44と加熱ローラ45との間に、紙力増強装置54を設け、特に再生された紙に強度を付与するのが望ましい。上記紙力増強装置54は、記録媒体Mの表面と裏面にそれぞれ接触する対向した一対の転写ローラ55、56と、これら転写ローラ55、56にそれぞれ接触し、容器59、60に収容されている紙力増強剤61をそれぞれの転写ローラ55、56に供給する塗布ローラ57、58を備えている。したがって、容器59、60に収容された紙力増強剤61、61は、塗布ローラ57、58と、これらに従動回転する転写ローラ55、56の回転に基づいて、塗布ローラ57、58を介して転写ローラ55、56にそれぞれ供給された後、記録媒体Mの表面と裏面にそれぞれ塗布される。

【0123】紙力増強剤61の処方例を以下の表1に示す。

【0124】

【表1】

配合成分	配合量 (重量%)
合成高分子型表面サイズ剤	0.1
デンプン	5.0
その他 (蛍光材料、消泡剤など)	少量
水	残部
合 計	100

【0125】尚、上記の実施態様においては、画像形成装置と再生装置は脱着可能であるが、本発明の目的を達成するためには、当然脱着不可能な設計であってもよい。

【0126】脱墨方法の第2の実施態様としては、脱墨対象の記録媒体を、脱墨液を含浸または塗布したローラ等で湿らせ、物理的な力または熱等によるオフセット効果によって、記録媒体から取り除くことが考えられる。

【0127】

【実施例】以下の実施例で本発明を更に具体的に説明するが、これによって本発明がなんら限定されるものではない。

【0128】実施例1

#### バインダー樹脂の調製例1

トナーに用いるバインダー樹脂として、ポリエステル樹脂 (OHV=80、AV=0) を以下の方法に従って調製した。

【0129】5リットルの4ツロフラスコに、還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計および攪拌装置を取り付け、ビスフェノール・プロピレンオキサイド付加物35モル、ネオペンチルグリコール20モル、トリメチロールプロパン10モル、イソフタル酸35モルを仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら、200～250℃で脱水縮合を行った。

【0130】反応生成物のOHVが80に達したところで、反応生成物をフラスコより抜き出し、冷却、粉碎して本発明のトナーに使用するポリエステル樹脂を得た。

23

このポリエステル樹脂は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 3400、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 108,000、ガラス転移点 ( $T_g$ ) = 58℃であった。

#### 【0131】トナーの製造例1

上記のポリエステル樹脂を用いて、以下のような配合割合でトナーを製造した：

ポリエステル樹脂	100重量部
カーボンブラック	8重量部
(Mogull:キャボ・ラック(株)社製)	
オフセット防止剤	3重量部
(ヒ・スコールTS200:三洋化成(株)社製)	
荷電制御剤	3重量部
(E-89:オリエント化学(株)社製)	

【0132】上記の材料をヘンシェルミキサーで混合し

24

た後、二軸押出混練機にて混練後、冷却した。次に、粗粉碎し、ジェット微粉碎機で微粉碎し、風力分級機で分級し、平均粒径8.3 $\mu$ mのトナーを得た。その後、流動化剤として疎水性シリカ0.3%をヘンシェルミキサーで処理した。

#### 【0133】実施例2～7および比較例1～4

表2に示すように、ビスフェノール・プロピレンオキサライド付加物及びイソフタル酸の添加量を変えること以外は、実施例1と同様の方法でポリエステル樹脂を調製した。尚、ポリエステル樹脂のOHVおよびAVが表3に示す値となるように反応時間を適宜調整した。得られたポリエステル樹脂の $M_n$ 、 $M_w$ 、 $T_g$ を表3に示した。

#### 【0134】

【表2】

	添加量 (モル)									
	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2	比較例3	実施例5	実施例6	実施例7
ビスフェノール・プロピレンオキサライド付加物	30	35	40	40	40	40	40	40	40	40
ネペンチルグリコール	20	20	20	20	20	20	0	0	0	0
トリメチロールプロパン	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
イソフタル酸	35	35	35	30	25	20	50	60	70	80

【0135】また、これらの樹脂を用いて実施例1と同様にトナーを製造した。

#### 【0136】

【表3】

トナー 参照番号	バインダー樹脂 (ポリエステル樹脂)				
	OHV	AV	$M_n$	$M_w$	$T_g$ (℃)
比較例1	60	0	3200	126000	58
実施例1	80	0	3400	108000	58
実施例2	100	0	3000	110000	58
実施例3	130	0	2600	116000	56
実施例4	160	0	3500	120000	56
比較例2	180	0	2900	108000	54
比較例3	0	60	2600	118000	63
実施例5	0	80	2300	105000	63
実施例6	0	120	3600	132000	60
実施例7	0	160	2900	110000	58
比較例4	0	180	3000	108000	56

#### 【0137】実施例8

##### バインダー樹脂の調製例2

キシレン1000重量部、スチレン650重量部、アクリル酸ブチル150重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル200重量部及び上記モノマーに対してアノビスイソブチロニトリル3重量%、2-エチルヘキシルパーオキシベンゾエート7重量%を加え、125℃で8時間

反応させた後、160℃の真空乾燥器でキシレンを留去して樹脂A1を得た。次いで、スチレン150重量部、アクリル酸ブチル20重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル180重量部及びアクリル酸50重量部、A1及び重合開始剤の混合物を前記樹脂A1と同様の方法で、但し反応生成物のAV=30、OHV=50の値に達したところで反応を終了させて本発明のトナーに使用するスチレン-アクリル共重合体を得た。このスチレン-アクリル共重合体は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 6200、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 150000、ガラス転移点 ( $T_g$ ) = 68℃であった。

#### 【0138】トナーの製造例2

上記のスチレン-アクリル樹脂を用いて、以下のような配合割合でトナーを製造した：

スチレン-アクリル樹脂	100重量部
着色剤：シアネン	3重量部
(銅フタロシアニン)	
オフセット防止剤	3重量部
(ヒ・スコールTS200:三洋化成(株)社製)	
荷電制御剤	3重量部
(E-89:オリエント化学(株)社製)	

【0139】上記材料を塩化メチレン500重量部に入れビーズミル (アイガーモーターミル:アイガー・ジャパン社製) にて溶解、分散した。該溶液を溶液Iとする。

#### 【0140】

25

ラウリル硫酸ナトリウム 1重量部  
メトローズ 1重量部  
(メチルセルロース:信越化学工業(株)社製)

【0141】上記材料を水100重量部に溶解させた。  
該溶液を溶液IIとする。

【0142】溶液II500gと溶液I350gを2リットルのビーカーに入れ、攪拌機(T.K.オートホモミキサー:特殊機化工業(株)社製)により4000rpmで、15分攪拌して、エマルジョン分散液を調整した。そして、この分散液を50℃に加温し、これを攪拌しながら8時間で有機溶媒の塩化メチレンを蒸発させた後、上記分散液を濾過し、得られた粒子を5リットルの蒸留水で水洗いした後、この粒子を乾燥させ、分級処理の条件で調整し

26

て平均粒径 $7.8\mu\text{m}$ のトナーを得た。その後、流動化剤として疎水性シリカ0.3%で処理した。

#### 【0143】実施例9～11および比較例5～8

表4に示すように、各モノマーの添加量を変えること以外は実施例8と同様の方法でスチレン-アクリル樹脂を調製した。尚、スチレン-アクリル樹脂のOHVおよびAVが表5に示す値となるように、反応時間を適宜調整した。得られたスチレンアクリル樹脂のMn、Mw、Tgを表5に示した。また、これらの樹脂を用いて実施例8と同様にトナーを製造した。

#### 【0144】

【表4】

	添加量 (重量部)							
	比較例5	比較例6	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例7	比較例8
A-1	400	400	400	400	400	400	400	400
スチレン	75	180	150	240	190	195	150	170
アクリル酸ブチル	30	35	20	40	30	35	50	30
メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル	160	120	180	200	260	200	300	200
アクリル酸	35	65	50	120	120	170	100	200

【表5】

#### 【0145】

トナー 参照番号	バインダー樹脂 (ポリエステル樹脂)				
	OHV	AV	Mn	MW	Tg(℃)
比較例5	40	20	7000	126000	68
比較例6	20	40	6000	130000	66
実施例8	50	30	6200	150000	68
実施例9	60	70	6000	136000	65
実施例10	90	70	7200	160000	65
実施例11	60	100	7000	140000	63
比較例7	120	60	6800	138000	68
比較例8	60	120	5900	126000	63

#### 【0146】脱墨液の調整例

脱墨液は、以下の配合で調整した。

二価有機酸モノエステル(コハク酸モノプロピル) 50た。%  
有機酸(ラウリン酸) 10重量%  
界面活性剤(ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル) 37重量%  
水

【0147】上記の樹脂を用いて作成したトナーについて、脱墨性と環境性を以下の方法で評価した。結果を表6および表7に示す。

【0148】脱墨性は、底面が10cm×15cmの金属製のバットに25℃の脱墨液を100cc入れ、その中にそれぞれのトナーを用いて得た文字画像がコピーされた3cm×3cmのコピー用紙をコピー面が上になるように浸漬させ、そ

の用紙表面でマグネットスターラーを約200rpmで回転させて、文字画像が紙から脱墨するまでの時間を測定し

50た。%

#### 【0149】脱墨性の評価には、以下の基準を設けた：

◎：3分以内で脱墨

○：5分以内で脱墨

△：10分以内で脱墨

×：10分以上で脱墨または脱墨しない

【0150】また環境性は、図1の複写機の現像装置に試作したトナーをセットし、30℃、RH85%の環境に24時間放置した後、白ベタ画像現像途中での感光体のかぶりを調べて評価した。

#### 【0151】環境性の評価には、以下の基準を設けた：

27

◎：かぶりが全くない

○：かぶりは、若干存在するが問題のない程度

△：製品としての最低レベル

×：問題あり

【0152】

【表6】

実施例	脱墨性	環境性
1	○	◎
2	○	◎
3	◎	○
4	◎	△
5	○	◎
6	◎	○
7	◎	△
8	○	◎
9	◎	○
10	◎	△
11	◎	△

【0153】

【表7】

比較例	脱墨性	環境性
1	×	◎
2	◎	×
3	×	◎
4	◎	×
5	×	◎
6	×	◎
7	◎	×
8	◎	×

【0154】表6に示したように、本発明のトナーは、荷電性と脱墨性の両特性を兼ね備えている。また、図2

28

の再生装置で画像形成した記録媒体を再生しても、なんら問題はなく、完全に再生された。一方で、表7に示したように、比較例で示したトナーは、荷電性が脱墨性のどちらかに問題がみられた。

【0155】

【発明の効果】印字材料を記録媒体に固着させる作像手段を備えた画像形成装置と、印字材料に使用されている樹脂を溶解または膨潤する成分と水とを含有している脱墨液によって印字材料を脱墨し、記録媒体を再生可能な状態で排出する再生装置とを組み合わせた装置での使用に適した印字材料を提供することにより、画像形成になんら悪影響を与えることなく、かつ記録媒体の再生を簡便、低コスト、かつ完全に行うことが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 複写機の概略断面図である。

【図2】 再生装置を装着した複写機の概略断面図である。

【図3】 複写機の部分的な概略図である。

【図4】 再生装置を装着した複写機の部分的な概略図である。

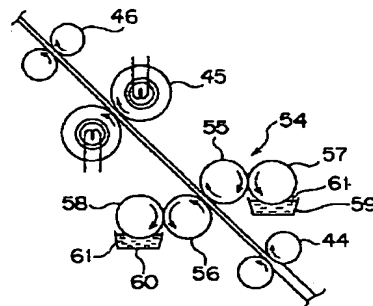
【図5】 再生装置の変形例の部分的な概略断面図である。

【図6】 紙力増強装置の側面図である。

【符号の説明】

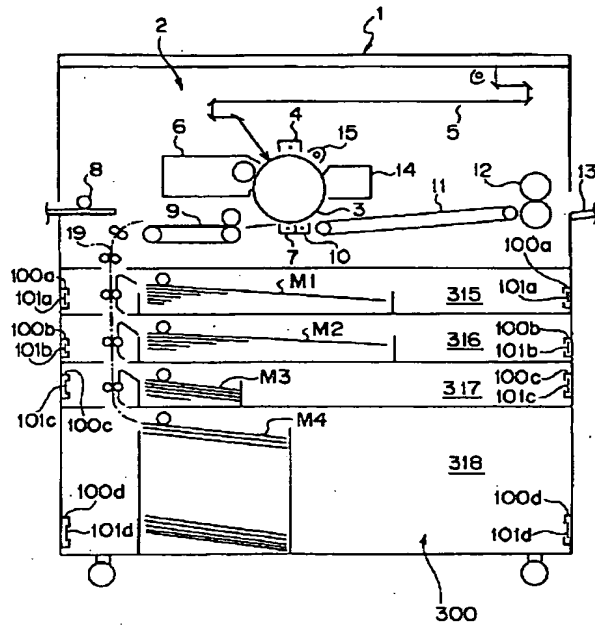
1…複写機、2…作像部、300…記録媒体供給部、400…再生装置、M…記録媒体。

【図6】

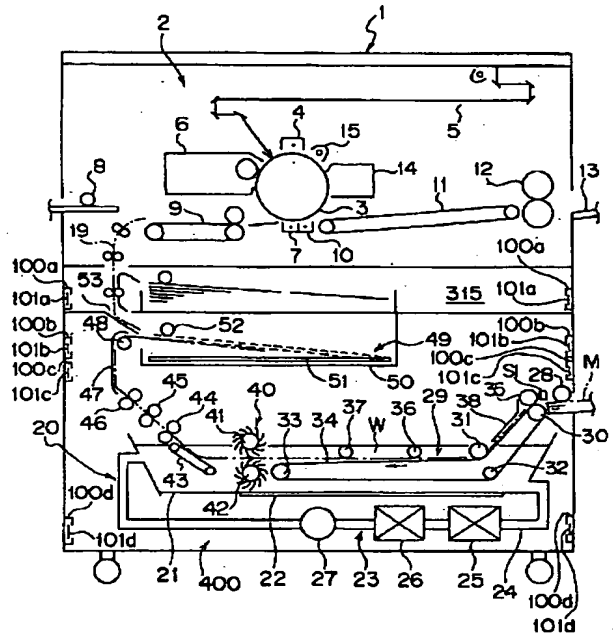




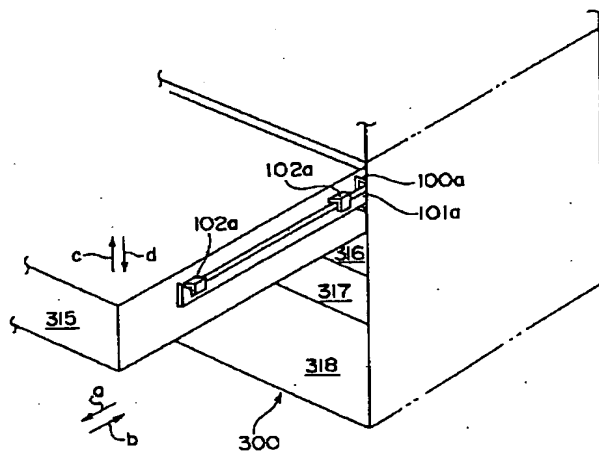
【図 1】



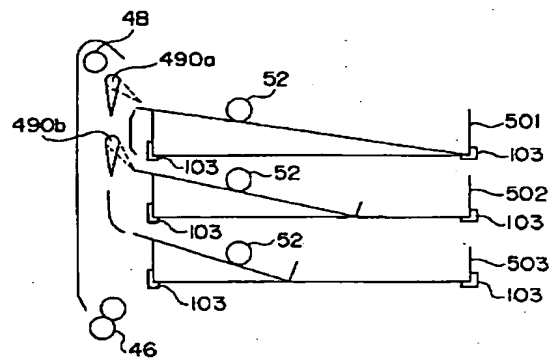
【図 2】



【図 3】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
G 0 3 G 21/00

識別記号  
5 7 8

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08 3 9 1